

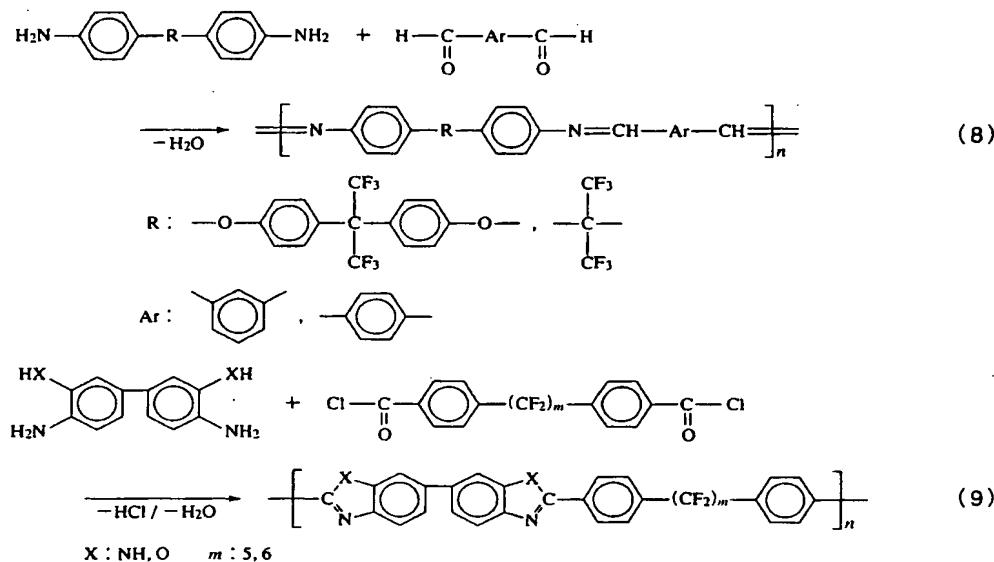
List of Prior Art Documents

Please prepare and file a suitable Information Disclosure Statement in connection with the following document.

The following document is cited in the paragraph [0008] of the English translation of the International Application.

- 1) "Latest Polyimide, its basic and application" edited by Japan Polyimide Study Group, pages 426-429

第3編 新素材編



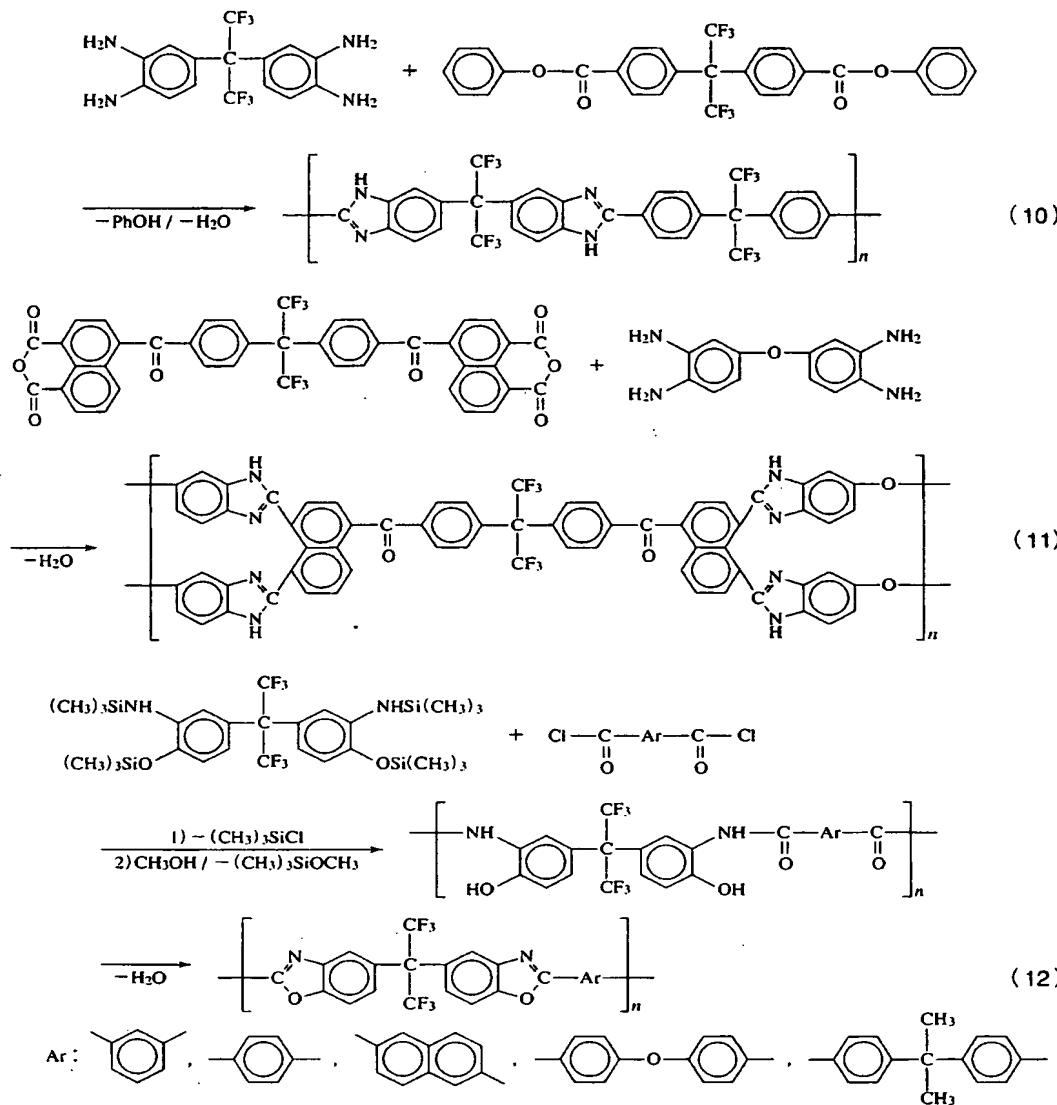
6. 含フッ素ポリベンゾアゾール類

高強度高弾性率を有する線状複素環ポリマーが、プリント版やLSI用層間絶縁膜素材として再び注目されている^{50), 51)}。ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾオキサゾールの含フッ素体が初めて合成されたのは1970年である(式(9))⁵²⁾。その熱安定性はペルフルオロアルキレン鎖のないフッ素の非置換体と比べていくらか劣る。

ヘキサフルオロイソプロピリデン基を有する可溶性の含フッ素ポリベンゾイミダゾールが、2,2-ビス(3,4-ジアミノフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンと2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンのジフェニルエステルとの溶融重縮合反応によって合成されている(式(10))⁵³⁾。

ナフタレン環を有する含フッ素ポリベンゾイミダゾールが、ヘキサフルオロイソプロピリデン基を有するナフタレンテトラカルボン酸二無水物から合成されている(式(11))⁵⁴⁾。このポリマーの軟化温度、分解温度はそれぞれ460°C, 490°Cである。

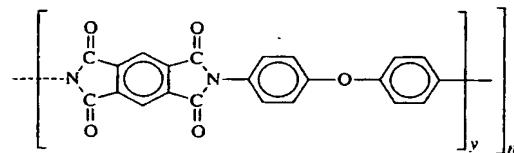
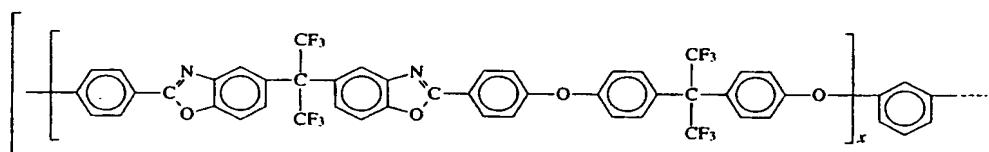
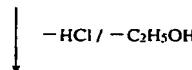
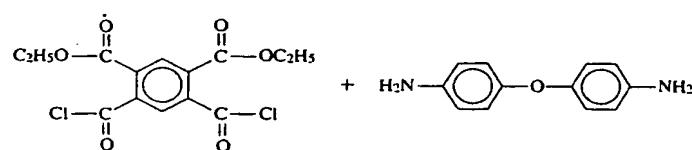
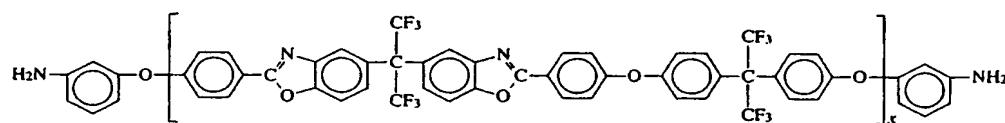
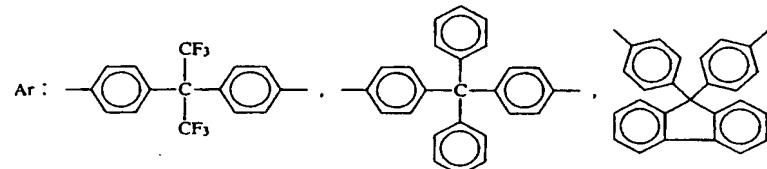
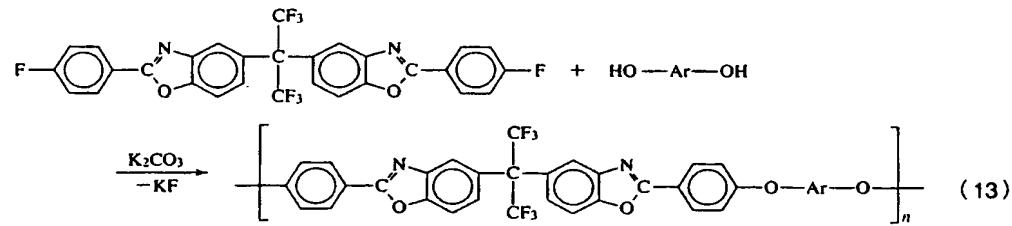
2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンの求核性が低いために、カルボン酸ジクロリドとの反応からは、従来法によって高分子量のポリ(*o*-ヒドロキシアミド)(ポリベンゾオキサゾールの前駆体)を得ることはできない。N,O-トリメチルシリル化合物を用いた二段階反応により、含フッ素ポリベンゾオキサゾールの高分子量体が初めて合成されている(式(12))⁵⁵⁾。ポリ(*o*-ヒドロキシアミド)は多くの汎用溶媒に溶解し、強靭なフィルムを与える。ポリベンゾオキサゾールのガラス転移温度は260~325°C, 10%重



量減少温度は 530 ~ 560 °C (窒素下) と、高い耐熱性を有する。

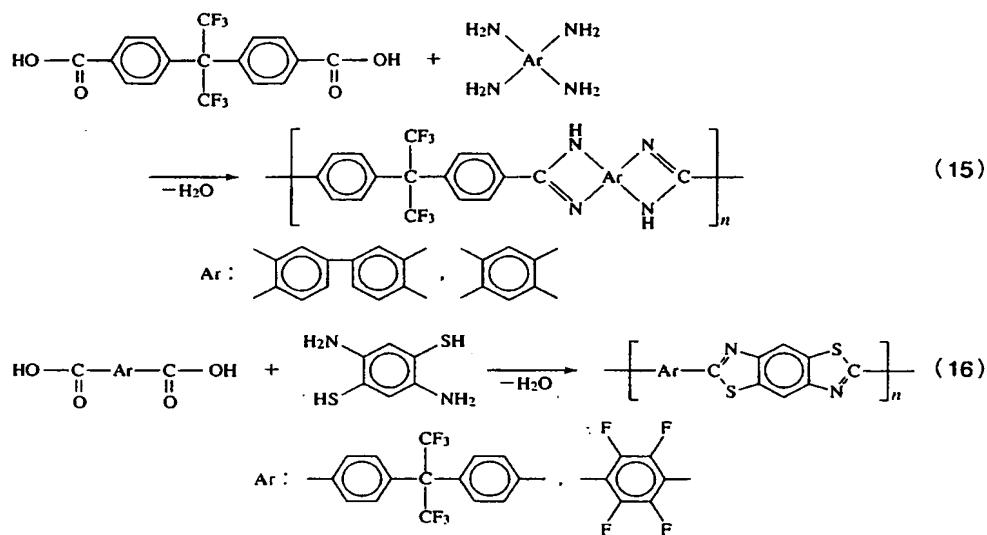
ベンゾオキサゾール環によって活性化されたジフロリドからは、芳香族求核置換重合により、非プロトン性極性溶媒に可溶で溶融可能な含フッ素ポリベンゾオキサゾールの高重合体が得られている (式(13))⁵⁶。そのガラス転移温度、分解開始温度はそれぞれ 241 ~ 291 °C, 500 ~ 510 °C である。この反応を利用して末端にアミノ基を導入した含フッ素ベンゾオキサゾールオリゴマーが合成され、ブロック共重合体へ誘導されている (式(14))^{57, 58}。

第3編 新素材編



最近、縮合剤兼溶媒に五酸化リン/メタンスルホン酸混合物またはポリリン酸を用いる直接重縮合反応により、一連の含フッ素ポリベンゾイミダゾール(式(15))⁵⁹、ポリベンゾオキサゾール⁶⁰、ポリベンゾビスチアゾール(式(16))⁶¹の高分子量体が合成されている。

これらのヘキサフルオロインプロピリデン基を有するポリマーはいずれも非晶性で、一部の



ポリマーはクロロホルム、テトラヒドロフランなどの汎用溶媒にも溶解し、強靭なフィルムを与える。ガラス転移温度はポリベンゾイミダゾールで 330 °C、ポリベンゾオキサゾールで 295 °C、ポリベンゾピスチアゾールで 327 °C、5 % 重量減少温度はいずれも 500 °C 以上(空気中)であり、イソフタル酸、テレフタル酸から誘導されるフッ素の非置換体^{61), 62)}に匹敵する。テトラフルオロ-p-フェニレン構造を有するポリベンゾピスチアゾールは高結晶性で、濃硫酸中でネマチック液晶を形成する。

7. その他の含フッ素芳香族系ポリマー

もっとも重要なポリカーボネートは 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノール A)から誘導される。代表的なエンジニアリングプラスチックの一つであり、耐熱性、耐衝撃性、高屈折率、透明性、自己消火性などの優れた特性を併せもつ^{63), 64)}。含フッ素ポリカーボネートが、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン(ビスフェノール AF)から初めて合成されたのは 1981 年である⁶⁵⁾。フッ素含量の広く異なる含フッ素ポリカーボネートが、ビスフェノール AF/ビスフェノール A 混合物とトリクロロメチル=クロロホルメートから液-液二相系界面重縮合反応により合成され、その物性がフッ素含量と関連づけて詳しく報告されている(式(17))⁶⁶⁾。

この含フッ素体はビスフェノール A ポリカーボネートの溶解する溶媒に加えて、アセトン、酢酸エチルなどの汎用溶媒にも溶解する。フッ素含量が増すにしたがい、水に対する平衡接触角(84 ~ 91 °, 空気中, 25 °C)が大きくなる。ガラス転移温度(149 ~ 169 °C), 10 % 重量減少温度(429 ~ 460 °C, 空気中), 500 °C での重量残存率(37 ~ 57 %)も著しく上昇する。ビスフェ